

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**Offenlegungsschrift DE 3319590 A 1**

® Int. C1.3:

Applicants: Handle KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

Inventors: Lepper, Herbert, Dr.; Friesenhagen, Lothar, 4000 Düsseldorf, DE

Procedures for the production of fatty acid esters of short chain aliphatic alcohols from free fatty acid-containing fats and/or Oils

For the production of fatty acid esters of short chain aliphatic alcohols by catalytic transesterification of natural fats and/or oils containing free fatty acids (oil phase) with the appropriate mono alcohols, one subjects the oil phase in presence of acid esterification catalysts at temperatures not over 120° C and pressures not more than 5 bars in the presence of a liquid entraining agent substantially immiscible with said oil phase to esterification with the mono alcohols; subsequently, separate that reaction product in the acid catalyst and reaction water containing dragging central phase and the treated oil phase, and subject this oil phase to transesterification, the catalyst-containing dragging central phase after at least partial drying is recycled to the esterification.

**"Procedures for the production of fatty acid esters short chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids "**

Fatty acid ester of short chain aliphatic alcohols, in particular such with up to 4 C-atoms and in particular fatty acid methyl esters possess great technical meaning. They are for example important raw materials for the production of fatty alcohols, besides that they will be used for the production of other fat-chemical products, for example soaps, tensides, alcanol amides etc.

The technical production of fatty acid esters of lower alcohols takes place mainly via alcoholysis of the appropriate fats and/or oils of natural origin, those are well known as fatty acid triacylglycerols. Vegetable fats and/or animal fats or oils contain however nearly always considerable amounts of free fatty acids, this content of free acids can vary in a wide range depending upon origin of the raw material and its history. Nearly always the content of free fatty acid is above 3 weight percent. Normally the acid number of the commercially available raw coconut oil lies in the range of 10 to 20. With other vegetable Oils in particular good quality oil, the acid number is below 10, with inferior quality oil, for example, in the range between 20 and 25. Technical tallow are valued and traded after their acid number. The free fatty acid content may vary between 1 and 15 up to 20 weight percent sometimes even higher equals an acid number of approximately 30 to 40.

The acid number of the triglycerides used in the transesterification has a major impact on the reaction conditions.

The production of fatty acid esters by alcoholysis of fats and/or oils can be carried out technically using different procedures:

In the presence of alkali catalysts, neutral fat can be converted smoothly into the appropriate alkyl esters at temperatures between 30 and 70°C and in the presence of a 50 to 100 % excess above the stoichiometrically required amount of alcohol. In this case only fats and oils can be converted problem-free, when their content of free fatty acid is below 0.5 weight percent corresponding to an acid number of the triglycerides of approximately 1 and less.

The BRADSHAW procedure used in industry uses alkali-catalyzed transesterification of fats having an acid number not more than 1.5, with methanol in a first step of a continuous soap making process (see for example Ullmann, Encyclopedia of Technical Chemistry, 3rd edition, volume 7, pages 525 FF; 4th Edition, volume 11, page 490 FF).

In another technical procedure (Ullmann lit. Cit. 4th Edition, volume 11, page 432) - also fats and oils with higher acid numbers can be transesterified. However, by this procedure the production of acid ethyl ester in the presence of alkali or zinc catalysts is carried out at 240 °C under elevated pressure (approx. 100 bar), and requires a large excess of methanol (7 to 8-fold molar excess).

Because of the nearly always considerable content of free fatty acid in commercial fats and oils of natural origin, pressure-free transesterification (which because of the lower temperatures and clearly smaller methanol demand is energetically favorable, and does not require a pressure reactor) requires a preliminary step of transformation of the free fatty acids into the appropriate alkyl or glycerin esters (pre-transesterification).

Ullmann (loc. Cit., 4th edition, Volume II, page 432) teaches how to carry out an alkali-catalyzed pre-esterification at 20 bar and 240 °C. Also in this case, of the pre-esterification with methanol and other short-chain alcohols, expensive pressure reactors must be used.

The task forming the base for this invention is to ease the production of fatty acid esters of low mono alcohols from such triglyceride raw materials containing free fatty-acids in high levels. On the basis of the combination of a pre-esterification of the free fatty acids with subsequent transesterification, both reactions should be carried out using comparatively low temperatures and without the use of high pressure reactors.

In addition, for example, the high excess of alcohol needed in pressure transesterification could be reduced. This cost factor of later purification should not be underestimated.

Altogether the invention seeks to provide methods for the production of fatty acid esters of low alcohols which save energy and cost from natural raw materials, in particular vegetable and/or animal fats and/or oils.

For the solution of this task the invention suggests a process for the production of fatty acid esters of short chain aliphatic alcohols through catalytic transesterification of free fatty acid containing fats and/or oils (oil phase) with the appropriate mono alcohols, the process is characterized that the oil phase in presence of acid ester catalysts at temperatures not over 120 °C and pressures not over 5 bar and in presence of one essentially with the oil phase not mixable liquid entraining agent is subjected to a pre-esterification with the mono alcohols. Phase separation follows of the reaction product into an acid catalyst and reaction water containing

entrainment phase and an oil phase. The oil phase will be transesterified while the catalyst containing entrainment phase will be recycled to the pre-esterification step after at least partial drying.

The process according to the invention comprises the following four stages (steps):

1. Conversion free fatty acid containing triglyceride with the short-chain mono alcohol in the presence of an acid catalyst, however under such procedural conditions, so that to a large extent the free fatty acid of the starting material are selectively converted into the appropriate alkyl esters. A liquid entraining agent essentially not miscible with the triglycerides under reaction conditions is added. In this preliminary stage, esterification succeeds without difficulties, under mild conditions described below, to reduce the acid value of triglycerides to below 1.
2. Separation of the two-phase reaction product. The catalyst-water phase (dragging phase) contains practically the entire quantity of the catalyst used and of reaction water formed in the esterification as well as the free mono alcohol still available in the reaction mixture.
3. Removal of reaction water and preferably also the alcohol from the dragging phase – preferably by distillation, and recycling the catalyst containing entrainer into the pre-esterification step (see 1.).
4. Following, transesterification of the Triglycerides containing only a small amount of free fatty acid with the monofunctional alcohol under energy and cost-efficient conditions in actually well-known way, using in particular a basic catalyst.

The acid number of vegetable and/or animal fats and/or oils can vary in a wide range. Thus the acid number of the commercially available raw coconut oil is normally between 10 and 20. Other vegetable oils with good quality have acid values below 10, and with inferior quality oils the acid values will range from 20 to 25. Technical Tallow, which are valued and treated according to their acid number, contain free fatty acids, depending upon quality, between 1 and 15 to 20 weight percent - i.e. with acid numbers of from about 30 to 40, and in some cases, still higher. In the inventive procedure starting materials with acid values of 20 to 60 or more can be used.

The first step of the inventive procedure is accelerated by acid catalyzed esterification of the free fatty acids contained in the triglyceride with short-chain mono alcohol. Preferred mono alcohols are C1- C4 - alcohols, and preferably methanol. This preliminary esterification uses the mono alcohol also used in the following transesterification stage. This esterification step according to the invention is carried out in the presence of a liquid entraining agent which is not miscible with the oil phase. Comparatively mild esterification conditions are used to prevent transesterification of the triglyceride with the mono alcohol. The esterification can for example take place at temperatures of 40 to 120°C, preferably at 50 to 100 degrees C, whereby pressure-free or at best low elevated pressures are used, not above 5 bar. The usage of pressure reactors is here thus not necessary.

In particular sufficiently high-boiling polyfunctional alcohols are suitable as entraining agents which are liquid at 50 °C, and preferably liquid at ambient temperature, and/or their ethers and/or partial ethers. Suitable liquid entraining agents, are for example ethylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycols, glycol ether, for example propyl glycol, or diglycol ethers such as

Methyl diglycol. Particularly suitable as liquid entraining agent is glycerin. Glycerin becomes in the following stage of the transesterification anyway released. The selection of glycerin as entraining agent in the first stage of the process brings further procedure simplifications.

The entraining agent serves in particular as liquid carrier for the acid catalyst in the first stage esterification. All nonvolatile acid esterification catalysts are suitable, for example thus appropriate catalyst systems on basis of Lewis acids, non-volatile inorganic acids and/or their acid partial ester, heteropoly acids and the like. One particularly suitable class of acid catalysts are organic sulfonic acid, which may be described by the general formula  $RSO_3H$  wherein R stands for the alkyl, aryl, or alkyl-aryl group. Examples of suitable sulfonic acids are methane sulfonic acid, toluene sulfonic acid, naphthalene sulfonic acid or alkyl benzene sulfonic acid. As non-volatile inorganic acids sulfuric acid or its semi-esters for example can be used. Suitable heteropoly acid is, for instance, tungsten or the molybdenum phosphoric acids.

The esterification reaction of free fatty acids with the mono alcohols is the fastest reaction under the conditions chosen by the invention. The transesterification of triglycerides with alcohols or the reaction of free fatty acid with glycerin as entraining agent, is not taking place or is negligible.

The glycerin or other entraining agents mentioned added to the esterification in the inventive process performs a very important function: under the reaction conditions glycerol is only soluble in the triglyceride in very small amounts. On the other hand the acid esterification catalyst as well as the water formed in the esterification reaction is much better solubilized in

Glycerin than in the Triglycerides. The consequence is that after that esterification reaction practically the entire quantity of the acid catalyst and the formed reaction water is found in the glycerin phase. The oil phase is accordingly practically free from acid catalyst and of reaction water, both of which would adversely disturb the subsequent alkali-catalyzed conversion.

The glycerin phase is removed from that first process stage, containing catalyst, may be freed from reaction water and if desired from excess alcohol by simple distillation, so that the catalyst-containing glycerin phase may be recycled into the first (preliminary) esterification stage. The glycerin – or more precise, the entraining agent which is immiscible with the oil phase – practically serves thus as a carrier agent for the catalyst used and removes water formed in the in the first reaction stage from the oil phase.

Under the above- described mild conditions of the first reaction stage, the quantity of the recycled entraining agent, in particular glycerin, is practically constant, there its reaction with the free fatty-acid yet does not take place.

The quantity of acid catalyst used in the first (preliminary) esterification stage influences the speed of reaction to a certain degree. According to the invention the catalyst will be quantitative recovered and recycled, a limitation of the catalyst quantity due to cost is therefore not necessary. Generally, acid catalyst quantities within the range of 0.5 to 5.0 weight percentage - related to the oil phase – is used. The use of smaller or greater quantities acid catalyst is however possible.



The amount of the entraining agent likewise is not affected by cost criteria, because it is practically quantitative recovered and recycled. However the following criterion is important: The amount of entraining agent – such as Glycerin – used in the esterification should be coordinated with the quantity of the monofunctional alcohol in such a way that the density of the entraining agent phase and the density of the oil phase allows for a satisfying phase separation. A characteristic density value for the oil phase is for example 0.88 g/ml. The density of methanol is 0.79 g/ml and of Glycerin is 1.25 g/ml. Methanol and Glycerin are homogeneously miscible, reaction water and acid catalyst weight also increase this phase density. As a rule, the oil phase is the upper phase and the entraining agent is the lower phase of the two-phase esterification product. It can be determined through simple tests, if necessary, which mixture ratios of mono alcohol and entraining agents, in particular Glycerin, are particularly suited for phase separation after the esterification phase. Preferred is the following mixing ratio: 100 volume parts of oil phase, and 5 to 50 volume parts, in particular 5 to 25 volume parts of liquid entraining agents and 10 to 50 volume parts, preferably 15 to 30 volume parts, of the mono alcohol.

The quantity of the mono alcohol used has a positive effect on the speed and completeness of the esterification of the free fatty acid in the first process stage, although the solubility of the mono alcohol in the Triglyceride is limited and is treated as a constant at a given conversion temperature. Nevertheless, it has been found that with a higher quantity of the mono alcohol a faster and a more complete esterification of the free fatty acid takes place. It is recommended, however, that the quantity of the mono alcohol in the Esterification should be limited, because the regeneration/recovery of excess alcohol represents a considerable cost factor.

The esterification can be accomplished batchwise or continuously. The materials used in the continuous esterification - for example methanol, glycerin and oil phase – can flow co-currently or counter-currently. In the counter-current example: the mixture of mono-alcohol and liquid entrainer flows counter-current to the oil-phase.

The phase separation of the reaction product from the esterification is easy based on the density difference of the two phases. Usually a simple decanter can be used.

The separation of the reaction water and if desired of the alcohol excess of the entrainer phase can be carried out through distillation in known manner. Finally, the transesterification of the deacidified esterified oil is carried out in the presence of an alkali catalyst in a known way, such as under conditions described initially in the “Background of the Invention.”

The following examples illustrate certain embodiments of the process of the invention. (without limitation)

#### Example 1

In 400 liter reactor equipped with a stirrer, 200 liters (174kg) of coconut oil (acid number: 12), 50 liters of methanol, 20 liters of Glycerin and 1.6 kg of p-Toluol sulfonic acid and heated to reflux. Subsequently, the reaction mixture was allowed to stand for some time at 50 - 60°C, whereby a clean separation into an oil phase and a glycerin phase took place.

The separated oil phase (195 kg) contained 10.2 weight percentage methanol and had an acid number of 0.8. From the sulfur acid content of the Oil phase (26 ppm), while taking into account the sulfur acid content the coconut oil (12 ppm) used, it can be calculated that more than 99% weight percentage of the p-toluol sulfonic acid used remained in the glycerin phase.

The separated glycerin phase (45 kg) contained, in addition to 45 weight percentage methanol, 1.3 weight percent water (0.58 kg). The latter corresponds to 92 weight percentage of water formed in esterification in the reduction of the acid number from 12 to 0.8. The Glycerin phase was freed from methanol and water by distillation. Glycerin was freed from water and 20 kg of methanol containing 2.8 weight percent water was obtained as distillate. The distillation residue of the glycerin phase (25 kg) had an acid number of 20.6. This corresponds to 99 weight percentage the assigned p-Toluol sulfonic acid.

The transesterification of the oil phase to the appropriate methyl ester took place at 60 - 65°C under addition of 0.35 kg of sodium methylate (as 30% solution in methanol) and 20 liters of methanol. A two-phase mixture (methyl ester phase and glycerin phase) formed. The upper phase (methyl ester phase) was subsequently washed with water. The degree of conversion of the material resulting after removing methanol and glycerin was determined by measuring bound glycerin. The conversion degree of the crude methyl ester was about 97%.

#### Example 2

The distillation residue of the Glycerin phase received in the esterification reaction of example 1 was reacted with 200 liters of coconut oil (acid number = 12) and 40 liters of methanol under

agitation and reflux, without addition of fresh Glycerin and fresh catalyst. The oil phase thus generated had an acid number of 0.7 and a sulfur acid content of 28 ppm.

The glycerin phase was worked up as in example 1. The residue of the glycerin phase (acid number = 20.2) was repeatedly used in the 9 following reactions again and again without further addition of glycerin or catalyst. The activity of the recycled Toluol sulfonic acid in that Esterification was invariably good. The p-Toluol sulfonic acid was recovered practically quantitatively with the Glycerin phase.

#### Example 3

Similar to example 1 became in the process of 30 minutes 200 liters of Coconut oil of the acid number of 14 mit 50 liters methanol and 20 liters Glycerin in presence of 0.8 kg methane-sulfonic-acid converted. The acid number of the resulting Oil phase was 0.5. Acid analysis showed that more than 99 weight percent of the methane-sulfonic-acid used was recovered in the Glycerin phase.

#### Example 4

- a) C10-C12-Alkylbenzolsulfonicacid was used in place of p-Toluol sulfonic acid (see example 1). Practically the same results with respect to the acid number of the resulting oil phase, the recovery of the catalyst, that separation of the reaction water and the conversion degree were obtained as in the examples using also p-Toluol sulfonic acid.
- b) Quite comparable results were also obtained with cattle tallow as raw material when treated as in example 1.

#### Example 5

Palm oil of the acid number of 14.5 was esterified similar to Example 1 using 200 liters of palm oil, 40 liters of methanol, 20 liters of glycerin and 1.6 kg of p-Toluol sulfonic acid.

The resulting oil phase (acid number of 0.7) was separated from the glycerin phase. Sodium methoxide (0.35kg) and 15.8 kg methanol were added to the oil phase and transesterified at 65°C. The raw methyl ester generated similar to example 1 contained 0.4 weight percentage bound Glycerin. The conversion degree of the assigned triglyceride was about 96%.

#### Example 6

Coconut oil (acid number of 14) was esterified as in Example 1. 200 liters of oil, 50 liters methanol, 1.6 kg of p-Toluol sulfonic acid were used, but in place of Glycerin, 25 liters of ethylene glycol was used with results comparable to example 1.

#### Example 7

Coconut oil (acid number of 14) was esterified as in Example 1. 200 liters of oil, 40 liters Ethanol, 1.6 kg of p-Toluol sulfonic acid, , but in place of Glycerin, 20 liters of polyethylene glycol with an average molecular weight of 600 was used. The mixture became approx. 30 min. under agitation on 80°C heats up. The acid number the oil phase obtained after separation of the glycerin phase was about 0.9. The Coconut oil was transesterified with ethanol under addition of 0.2 weight percentage KOH, referred on the amount added, to coconut oil fatty acid ethyl esters at a temperature of 80°C. The Content of bound Glycerin in the raw ethyl ester was 0.7 weight percentage.

#### Example 8

The transformation of Coconut oil to coconut fatty acid butyl ester was carried out. 20 liters of coconut oil, 4 liters of butanol and 2 liters of Glycerin with 0.2 kg of p-Toluol sulfonic acid were agitated at 120°C. After cooling to 80- 90 degrees C the Glycerin phase was separated. The acid number of the oil phase was 0.8. The oil phase was transesterified with butanol in the presence of potassium hydroxide as catalyst the appropriate coconut fatty acid butyl ester with about 95 % conversion.

#### Example 9

Coconut oil (acid number of 16) was esterified with methanol as follows: 20 liters of coconut oil, 4 of liters methanol and 1.8 kg polyethylene glycol (average molecular weight 3000) were reacted in the presence of 160 g p-Toluol sulfonic acid in 10 a closed stirring vessel at 100°C under light pressure (approx. 2 bar). After 15 minutes the acid number of the coconut oil was 0.5. After cooling to 60°C the polyethylene glycol phase was discharged. To the separated coconut oil, 0.2 weight percentage sodium methylate and methanol were added, and transesterification took place at with 65°C with a 97% conversion.

#### Example 10

The transformation of coconut oil (acid number = 16) to coconut fatty acid ethyl esters was carried out similar to example 1 one, however, butyl glycol was used in place of glycerin in the esterification reaction. The results in this stage and in the subsequent transesterification were practically equal to the results obtained in example 1.

#### Example 11

- a) In place of the Glycerin used in example 1, propylene glycol was used with similar good results.
- b) In place of the p-Toluol sulfonic acid used in example 1, 98 weight-per cent sulfuric acid (0.25 weight percent of the coconut oil) was used, as catalyst in the pre esterification, whereby equal good results as in example 1 were received.
- c) As acid catalyst for the Esterification, p-Toluol sulfonic acid (example 1) was replaced with 12-Phosphomolybdic acid (1 weight percent of coconut oil) whereby likewise a sufficiently good Esterification of the coconut oil (acid number = 16) containing free fatty acids was accomplished.

#### Claims

1. Process for the production of fatty acid esters of short chain, aliphatic alcohols by catalytic transesterification free fatty acid containing natural fats and/or oils (oil phase) with the appropriate mono alcohols, thereby characterized, that one the oil phase in presence of acidic pre-esterification catalysts at temperatures not over 120°C and pressures not over 5 bar in the presence of the oil phase essentially not miscible liquid entraining agents a pre-esterification with mono alcohols is carried out, the reaction product undergoes phase separation into an acid catalyst and reaction water-containing dragging agent phase and a separated oil phase; the separated oil phase is subject to transesterification; and the catalyst-containing dragging agent phase is partially dried and is recycled to the esterification reaction.

2. The process of claim 1, wherein one acid number of the separated oil phase after esterification is less than 1.

3. In addition to any of claim 1 and 2, comprising the use of high-boiling entraining agents at 50°C, and preferably the use of polyfunctional alcohols and/or their ether and/or partial ethers which are liquid at room temperature.

4. The process of any of claims 1 - 3, wherein said entraining agent is glycerol.

5. Procedures after claims 1 - 4, wherein said preliminary esterification is conducted at a temperature of from 40 - 120°C, preferably 50- 100 °C, preferably under normal pressure.

6. The process of any of claims 1 - 5, further comprising, that as acid catalyst of the esterification high boiling acid, in particular aliphatic acids and/or aromatic sulfonic-acid, are used.

7. The process of any of claims 1 - 6, further comprising, that the entraining agents and in particular the ratio of entraining agents to mono alcohol is chosen in such a manner, that sufficient density variation between the Oil phase and the mono alcohol-containing dragging central phase exists to allow fast phase separation.

8. The process of any of claims 1 - 7, further comprising,

That of 100 volume parts Oil phase, 5 - 50 volume parts, preferably 5 - 25 volume parts, of liquid entraining agent and 10 - 50 volume parts, preferably 15 - 30 volume parts, of the mono alcohol are used.



9. The process of any of claims 1 - 8, further comprising, that the subsequent transesterification of the Glyceride with the mono alcohols at temperatures below 120 °C, preferably at temperatures of 50 – 100 °C, and pressures below 5 bar, preferably at normal pressure, is carried out, whereby approximately a basic catalyst is used.

10. The process of any of claims 1 - 9, further comprising, that C1 - C4-Monoalcohols, and in particular methanol, are used.

11. The process of any of claims 1 - 10, further comprising, that as the oil phase technical fats and/or oil, in particular of natural origin, having with acid numbers up to 60 are used, whereby in the pre- esterification stage a practically selective conversion of the free fatty acid portion to the corresponding esters of low aliphatic alcohols takes place.

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 33 19 590 A 1

61 Int. Cl. 3:  
C 11 B 3/10  
C 07 C 67/03

21 Aktenzeichen: P 33 19 590.0  
22 Anmeldetag: 30. 5. 83  
43 Offenlegungstag: 6. 12. 84

DE 33 19 590 A 1

11 Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Lepper, Herbert, Dr.; Friesenhagen, Lothar, 4000  
Düsseldorf, DE



54 Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger aliphatischer Alkohole aus freie Fettsäuren enthaltenden Fetten und/oder Ölen

Zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger, aliphatischer Alkohole durch katalytische Umesterung freie Fettsäuren enthaltender natürlicher Fette und/oder Öle (Ölphase) mit den entsprechenden Monoalkoholen unterwirft man die Ölphase in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren bei Temperaturen nicht über 120° C und Drucken nicht über 5 bar und in Gegenwart eines mit der Ölphase im wesentlichen nicht mischbaren flüssigen Schleppmittels einer Vorveresterung mit den Monoalkoholen, trennt anschließend das Reaktionsprodukt in eine den sauren Katalysator und Reaktionswasser enthaltende Schleppmittelfase und die behandelte Ölphase, und führt diese Ölphase der Umesterung zu, während die katalysatorhaltige Schleppmittelfase nach wenigstens anteiliger Trocknung in die Stufe der Vorveresterung zurückgeführt wird.

DE 33 19 590 A 1

- 18 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurz-  
kettiger, aliphatischer Alkohole durch katalytische  
Umesterung freie Fettsäuren enthaltender natürlicher  
5 Fette und/oder Öle (Ölphase) mit den entsprechenden  
Monoalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man die  
Ölphase in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren  
bei Temperaturen nicht über 120°C und Drucken nicht  
über 5 bar und in Gegenwart eines mit der Ölphase  
10 im wesentlichen nicht mischbaren flüssigen Schlepp-  
mittels einer Vorveresterung mit den Monoalkoholen  
unterwirft, anschließend das Reaktionsprodukt durch  
Phasentrennung in eine den sauren Katalysator und  
Reaktionswasser enthaltende Schleppmittelfase und  
15 die behandelte Ölphase trennt, und diese Ölphase der  
Umesterung zuführt, während die katalysatorhaltige  
Schleppmittelfase nach wenigstens anteiliger Trock-  
nung in die Stufe der Vorveresterung zurückgeführt  
wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man in der Stufe der Vorveresterung die Säure-  
zahl der behandelten Ölphase auf Werte unterhalb 1  
senkt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß man als Schleppmittel hochsiedende, bei  
50°C und vorzugsweise auch schon bei Raumtemperatur  
flüssige polyfunktionelle Alkohole und/oder ihre  
Ether bzw. Partialether einsetzt.

...

- 2 -  
- 28 -

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schleppmittel Glycerin einsetzt.
- 5 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorveresterung bei Temperaturen von 40 - 120°C, vorzugsweise bei 50 - 100°C, und vorzugsweise unter Normaldruck durchgeführt wird.
- 10 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als saurer Katalysator der Vorveresterungsstufe schwerflüchtige Säuren, insbesondere aliphatische und/oder aromatische Sulfonsäuren, eingesetzt werden.
- 15 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleppmittel und insbesondere das Mischungsverhältnis Schleppmittel/Monoalkohol derart gewählt werden, daß ein zur zügigen Phasentrennung hinreichender Dichteunterschied zwischen Ölphase und Monoalkohol enthaltender Schleppmittelfase besteht.
- 20 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf 100 Volumenteile Ölphase 5 - 50 Volumenteile, vorzugsweise 5 - 25 Volumenteile, des flüssigen Schleppmittels und 10 - 50 Volumenteile, vorzugsweise 15 - 30 Volumenteile, des Monoalkohols eingesetzt werden.
- 25 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß auch die nachfolgende Umesterung der Glyceride mit den Monoalkoholen bei Temperaturen unter

...

. 3 -

- 21 -

halb 120°C - vorzugsweise bei Temperaturen von 50 -  
100°C - und Drucken unterhalb 5 bar - vorzugsweise  
bei Normaldruck - durchgeführt wird, wobei zweck-  
mäßigerweise unter basischer Katalyse gearbeitet  
wird.

5

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeich-  
net, daß C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Monoalkohole und insbesondere Metha-  
nol eingesetzt werden.

10

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Ölphase technische Fette und/oder  
Öle, insbesondere natürlichen Ursprungs, mit Säure-  
zahlen bis 60 oder auch darüber eingesetzt werden,  
wobei in der Stufe der Vorveresterung eine prak-  
tisch selektive Umsetzung des freien Fettsäurean-  
teils zu entsprechenden Estern niederer aliphati-  
scher Alkohole bewirkt wird.

15

10-05-83

4000 Düsseldorf, den 26.5.1983  
Henkelstraße 67

3319590

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Dr. HF/Sr

- 4 -

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 6757

"Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern  
kurzkettiger aliphatischer Alkohole aus freie  
Fettsäuren enthaltenden Fetten und/oder Ölen"

5

Fettsäureester kurzkettiger aliphatischer Alkohole, insbesondere solcher mit bis zu 4 C-Atomen und insbesondere Fettsäuremethylester besitzen große technische Bedeutung. Sie sind beispielsweise wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Fettalkoholen, werden aber auch zur Gewinnung anderer fettchemischer Produkte, beispielsweise von Seifen, Tensiden, Alkanolamiden usw. eingesetzt.

Die technische Herstellung von Fettsäureestern niederer Alkohole erfolgt überwiegend durch Alkoholyse der entsprechenden Fette und/oder Öle natürlichen Ursprungs, die bekanntlich Fettsäuretriglyceride sind. Pflanzliche und/oder tierische Fette bzw. Öle enthalten allerdings fast immer beträchtliche Mengen an freien Fettsäuren, wobei dieser Gehalt an freien Säuren je nach Ursprung des Materials und seiner Vorgeschichte in einem weiten Bereich schwanken kann. Fast immer liegt der Gehalt an freien Fettsäuren oberhalb von 3 Gewichtsprozent. Die Säurezahl des handelsüblichen rohen Kokosöls liegt normalerweise nicht über 10 bis 20. Bei anderen pflanzlichen Ölen liegt die Säurezahl, insbesondere bei guten Qualitäten, unter 10, bei minderen Qualitäten liegt sie beispielsweise im Bereich von 20 bis 25. Technische Talge, die nach ihrer Säurezahl bewertet und gehandelt werden, liegen im Gehalt an freien Fettsäuren - je nach Qualität - zwischen 1 und 15 bis 20 Gewichtsprozent - entsprechend einer Säurezahl von etwa 30 bis 40 - teilweise auch noch höher.

Die Säurezahl des in die Umesterung einzusetzenden Triglycerids beeinflusst die Möglichkeiten bzw. Verfahrensbedingungen der Umesterungsreaktion in beträchtlichem Ausmaß.

5

Die Herstellung von Fettsäureestern durch Alkoholyse von Fetten und/oder Ölen kann dementsprechend technisch nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden:

- 10 In Gegenwart von Alkalikatalysatoren können Neutralfette schon bei Temperaturen von 30 bis 70 °C mit einem 50 bis 100 prozentigen Überschuß über die stöchiometrisch erforderliche Menge Alkohol glatt in die entsprechenden Alkylester umgewandelt werden. Hierbei sind allerdings
- 15 nur solche Fette und Öle problemlos umzusetzen, deren Gehalt an freien Fettsäuren möglichst unter 0,5 Gewichtsprozent liegt, entsprechend einer Säurezahl (SZ) der Triglyceride von etwa 1 und weniger.
- 20 Das in der Technik angewandte BRADSHAW-Verfahren benutzt z. B. die alkalikatalysierte Umesterung von Fetten, deren SZ nicht über 1,5 liegen soll, mit Methylalkohol als 1. Stufe einer kontinuierlichen Seifenherstellung -
- 25 vergl. beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 7, Seite 525 ff.; 4. Auflage, Band 11, Seite 490 ff.

Nach einem anderen technischen Verfahren - siehe Ullmann aaO. 4. Auflage, Band 11, Seite 432 - können auch Fette

- 30 und Öle mit höheren Säurezahlen umgeestert werden. Bei diesem Verfahren wird jedoch die Herstellung von Fett-

...

säuremethylestern in Gegenwart von Alkali- oder Zink-Katalysatoren bei 240 °C unter erhöhtem Druck (ca. 100 bar) mit deutlichem Methanolüberschuß (7 bis 8facher molarer Überschuß) durchgeführt.

5 Wegen des fast immer vorliegenden beträchtlichen Gehaltes an freien Fettsäuren in technischen Fetten und Ölen natürlichen Ursprungs, setzt die drucklose Umesterung - die wegen der niedrigeren Temperaturen und des deutlich  
10 geringeren Methanolbedarfs energetisch vorteilhaft ist und ohne Druckreaktoren auskommt - eine Verringerung der SZ - z. B. durch vorhergehende Umwandlung der freien Fettsäuren in die entsprechenden Alkyl- oder Glycerin-ester - voraus.

15 Diese Vorveresterung kann gemäß Ullmann aaO, 4. Auflage, Band 11, Seite 432 alkalikatalysiert bei 240 °C und 20 bar durchgeführt werden. Auch in diesem Fall müssen bei der Vorveresterung mit Methanol und anderen kurzkettigen  
20 Alkoholen teure Druckreaktoren verwendet werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von Fettsäureestern niederer Monoalkohole beim Einsatz solcher Triglycerid-Ausgangsmaterialien zu erleichtern,  
25 die nicht unbeträchtliche Mengen an freien Fettsäuren enthalten. Ausgehend von der Kombination einer Vorveresterung der freien Säuren mit anschließender Umesterung, sollen beide Verfahrensstufen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und ohne Verwendung von für höhere  
30 Drucke ausgelegten Reaktoren durchgeführt werden können.

...



Darüber hinaus soll der beispielsweise in der Druckum-  
esterung erforderliche hohe Alkoholüberschuß reduziert  
werden können, der über die notwendigen Aufarbeitungs-  
und Reinigungsschritte einen nicht zu unterschätzenden  
5 Kostenfaktor darstellt. Insgesamt will die Erfindung  
damit die Herstellung von Fettsäureestern niederer  
Alkohole energiesparend und kostengünstig, gerade auch  
mit solchen Ausgangsmaterialien, verwirklichen, wie sie  
im Rahmen natürlicher, insbesondere pflanzlicher  
10 und/oder tierischer Fette und/oder Öle anfallen.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein  
Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurz-  
kettiger aliphatischer Alkohole durch katalytische Um-  
15 esterung freie Fettsäuren enthaltender Fette und/oder  
Öle (Ölphase) mit den entsprechenden Monoalkoholen vor,  
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Ölphase in  
Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren bei Tempe-  
raturen nicht über 120 °C und Drucken nicht über 5 bar  
20 und in Gegenwart eines mit der Ölphase im wesentlichen  
nicht mischbaren flüssigen Schleppmittels einer Vorver-  
esterung mit den Monoalkoholen unterwirft, anschließend  
das Reaktionsprodukt durch Phasentrennung in eine den  
sauren Katalysator und Reaktionswasser enthaltende  
25 Schleppmittelpphase und die behandelte Ölphase trennt, und  
diese Ölphase der Umesterung zuführt, während die  
katalysatorhaltige Schleppmittelpphase nach wenigstens  
anteiliger Trocknung in die Stufe der Vorveresterung  
zurückgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich demgemäß durch die folgenden vier Schritte darstellen:

1. Umsetzung des freien Fettsäuren enthaltenden  
 5 Triglycerids mit dem kurzkettigen Monoalkohol in  
 Gegenwart eines sauren Katalysators, jedoch unter  
 solchen Verfahrensbedingungen, daß weitgehend  
 selektiv die freien Fettsäuren des Einsatzmaterials  
 in die entsprechenden Alkylester umgewandelt werden.  
 10 Dabei wird in Gegenwart eines mit dem Triglycerid-  
 Einsatzmaterial im wesentlichen nicht mischbaren  
 unter Verfahrensbedingungen flüssigen Schleppmittels  
 gearbeitet. In dieser Verfahrensstufe der Vorver-  
 esterung gelingt es ohne Schwierigkeiten, unter den  
 15 nachstehend noch im einzelnen geschilderten, milden  
 Bedingungen, die SZ des Triglycerids auf Werte im  
 Bereich von 1 oder darunter herabzusetzen.
2. Abtrennung der Schleppmittelfase, die praktisch die  
 20 gesamte Menge des eingesetzten Katalysators und des  
 bei der Veresterung gebildeten Reaktionswassers sowie  
 den im Reaktionsgemisch noch vorliegenden freien  
 Anteil des Monoalkohols enthält, aus dem zweiphasigen  
 Reaktionsgemisch.
- 25 3. Entfernung von Reaktionswasser und vorzugsweise auch  
 dem Alkohol aus der Schleppmittelfase - bevorzugt  
 durch Destillation - und Recyclisierung des den  
 Katalysator enthaltenden Schleppmittels in die Stufe  
 30 der Vorveresterung gemäß Ziffer 1.

4. Nachfolgende Umesterung des Triglycerids mit nur noch geringem Gehalt an freier Fettsäure mit dem monofunktionellen Alkohol unter energie- und kostengünstigen Bedingungen in an sich bekannter Weise, wobei insbesondere unter Verwendung eines basischen Katalysators gearbeitet werden kann.

- Die Säurezahl natürlicher, pflanzlicher und/oder tierischer Fette und/oder Öle kann in einem weiten Bereich schwanken. So liegt die SZ des handelsüblichen rohen Kokosöls normalerweise nicht über 10 bis 20. Bei anderen pflanzlichen Ölen ist die SZ bei guten Qualitäten unterhalb 10, bei minderen Qualitäten beispielsweise im Bereich von 20 bis 25. Technische Talge, die nach der SZ bewertet und behandelt werden, liegen im Gehalt an freien Fettsäuren, je nach Qualität, zwischen 1 und 15 bis 20 Gewichtsprozent - d. h. bei Säurezahlen bis zu beispielsweise 30 bis 40 - zum Teil aber auch noch höher. So können im erfindungsgemäßen Verfahren Ausgangsmaterialien mit SZ bis 60 oder auch darüber eingesetzt werden.

- Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer durch saure Katalysatoren beschleunigten Veresterung der im Triglycerid enthaltenen freien Fettsäuren mit dem kurzkettigen Monoalkohol. Bevorzugte Monoalkohole sind C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> - Monoalkohole und insbesondere Methanol. Zweckmäßigerweise wird in dieser Stufe der Vorveresterung bereits der Monoalkohol eingesetzt, der auch in der nachfolgenden Umesterungsstufe Verwendung finden soll. Diese Vorveresterungsstufe findet erfindungsgemäß in Gegenwart des unter Verfahrensbe-

...

dingungen flüssigen Schleppmittels statt, das mit der Ölphase im wesentlichen nicht mischbar ist. Dabei werden so vergleichsweise milde Veresterungsbedingungen gewählt, daß eine Umesterung der Triglyceride mit dem Monoalkohol  
5 nicht oder in nicht wesentlichen Ausmaße stattfindet. Die Vorveresterung kann beispielsweise bei Temperaturen von 40 bis 120 °C, vorzugsweise bei 50 bis 100 °C durchgeführt werden, wobei drucklos oder mit bestenfalls schwach erhöhten Drucken gearbeitet wird, die im allge-  
10 meinen nicht oberhalb 5 bar liegen. Ein Einsatz von Druckreaktoren ist hier also nicht erforderlich.

Als Schleppmittel eignen sich insbesondere hinreichend  
hochsiedende, bei 50 °C und vorzugsweise auch schon bei  
15 Raumtemperatur flüssige polyfunktionelle Alkohole und/oder ihre Ether bzw. Partialether. Geeignete flüssige Schleppmittel sind dementsprechend beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykole, Glykolether, beispielsweise Propylglykol, oder  
20 Diglykolether wie Methyldiglykol. Ganz besonders eignet sich allerdings als flüssiges Schleppmittel Glycerin. Glycerin wird in der nachfolgenden Stufe der Umesterung ohnehin freigesetzt. Die Auswahl des Glycerins als Schleppmittel schon in der ersten Verfahrensstufe bringt  
25 damit verständliche weitere Verfahrensvereinfachungen.

Das Schleppmittel dient insbesondere als flüssiger Träger für den sauren Katalysator in der ersten Stufe (Vorveresterung). Alle sauren, nicht flüchtigen Veresterungs-  
30 katalysatoren sind grundsätzlich geeignet, beispielsweise

...

- also entsprechende Systeme auf Basis von Lewis-Säuren, schwerflüchtige anorganische Säuren und/oder ihre sauren Partialester, Heteropolysäuren und dergleichen. Eine besonders geeignete Klasse der sauren Katalysatoren sind
- 5 organische Sulfonsäuren, die beispielsweise durch die allgemeine Formel  $RSO_3H$  beschrieben werden können, wobei R einen Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest darstellt. Beispiel geeigneter Sulfonsäuren sind Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure oder
  - 10 Alkylbenzolsulfonsäure. Als schwerflüchtige anorganische Säure kann beispielsweise Schwefelsäure oder ihr Halbester Verwendung finden. Geeignete Heteropolysäuren sind etwa die Wolframato- oder die Molybdato-Phosphorsäuren.

- 15 Die Reaktion der freien Fettsäuren mit den Monoalkoholen verläuft unter den erfindungsgemäß gewählten Bedingungen der Vorveresterungsstufe als schnellste Reaktion, so daß nicht nur die Umesterung der Triglyceride mit dem Monoalkohol sondern auch die Reaktion der freien
- 20 Fettsäuren mit dem als Schleppmittel eingesetzten Glycerin nicht oder nicht in nennenswertem Umfang eintritt.

- Dem bei der Vorveresterung zugesetzten Glycerin - oder
- 25 den anderen genannten Schleppmitteln - kommt im erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr wichtige Funktion zu: Glycerin ist unter den gewählten Umsetzungsbedingungen nur in sehr geringem Ausmaß in Triglyceriden löslich. Andererseits lösen sich die sauren Veresterungskataly-
  - 30 satoren sowie das bei der Veresterung gebildete Reakti-

...

onswasser sehr viel besser im Glycerin als in den Triglyceriden. Das hat zur Folge, daß nach der Veresterung praktisch die gesamte Menge des eingesetzten Veresterungskatalysators und das gebildete Reaktionswasser sich in der Glycerinphase befinden. Die Ölphase ist dementsprechend praktisch von saurem Katalysator und von Reaktionswasser frei, die beide die weitere Umsetzung in der nachfolgenden alkalikatalysierten Umsetzung stören würden.

10 Durch einfache Destillation läßt sich die katalysatorhaltige Glycerinphase nach ihrer Ausschleusung aus der ersten Verfahrensstufe von Reaktionswasser und gewünschtenfalls von Alkoholüberschüssen befreien, so daß  
15 die katalysatorhaltige Glycerinphase im Kreislauf in die Stufe der Vorveresterung zurückgeführt werden kann. Das Glycerin - oder besser gesagt das mit der Ölphase nicht mischbare Schleppmittel - dient somit praktisch als flüssige Trägersubstanz für den eingesetzten Katalysator  
20 und schleust das in der ersten Verfahrensstufe gebildete Reaktionswasser aus der Ölphase aus.

Unter den geschilderten milden Bedingungen der ersten Verfahrensstufe bleibt die Menge des eingesetzten und  
25 recyclichten Schleppmittels, insbesondere Glycerins, praktisch konstant, da seine Reaktion mit den freien Fettsäuren noch nicht stattfindet.

Die in der Vorveresterung eingesetzte Menge an saurem  
30 Katalysator beeinflußt in bestimmten Grenzen die Geschwindigkeit dieser Vorveresterung. Da erfindungs-

- gemäß der Katalysator auf einfache Weise praktisch quantitativ wiedergewonnen und zurückgeführt werden kann, ist eine Beschränkung der Katalysatormenge aus Kostengründen nicht erforderlich. Im allgemeinen werden
- 5 Katalysatormengen im Bereich von 0,5 bis 5,0 Gewichtsprozent - bezogen auf eingesetzte Ölphase - verwendet werden. Die Verwendung kleinerer oder größerer Mengen ist jedoch nicht ausgeschlossen.
- 10 Die Menge des Schleppmittels wird ebenfalls durch Kostengesichtspunkte kaum beeinflusst, da das Schleppmittel praktisch quantitativ wiedergewonnen und zurückgeführt wird. Wichtig ist allerdings der folgende Gesichtspunkt: Die Menge des Schleppmittels - also beispielsweise des
- 15 Glycerins - ist mit der in der Vorveresterung eingesetzten Menge des monofunktionellen Alkohols so abzustimmen, daß im Anschluß an die Vorveresterung ein für eine zufriedenstellende Phasentrennung ausreichender Dichteunterschied zwischen der Ölphase und der Schlepp-
- 20 mittelpphase vorliegt. Ein charakteristischer Dichtewert für die Ölphase ist beispielsweise 0,88. Die Dichte von Methanol beträgt 0,79 und die von Glycerin 1,25. Methanol und Glycerin sind homogen mischbar, Reaktionswasser und saurer Katalysator beschweren zusätzlich diese Phase. In
- 25 der Regel wird also das zweiphasige Reaktionsprodukt aus der Vorveresterung die Ölphase als obere und die Schleppmittelpphase als untere Phase aufweisen. Soweit erforderlich, kann durch einfache Vorversuche festgestellt werden, welche Mischungsverhältnisse von Mono-
- 30 alkohol und Schleppmittel, insbesondere Glycerin,

besonders zweckmäßig sind, um die Phasentrennung nach Abschluß der Vorveresterung zu erleichtern. Bevorzugt wird dabei mit den folgenden Mischungsverhältnissen gearbeitet: Auf 100 Volumenteile Ölphase kommen üblicherweise 5 bis 50 Volumenteile, insbesondere 5 bis 25 Volumenteile des flüssigen Schleppmittels zum Einsatz, während gleichzeitig 10 bis 50 Volumenteile, vorzugsweise 15 bis 30 Volumenteile des Monoalkohols eingesetzt werden.

10

Die Einsatzmenge des Monoalkohols hat dabei einen positiven Einfluß auf die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Veresterung der freien Fettsäuren in der ersten Verfahrensstufe, obwohl die Löslichkeit des Monoalkohols im Triglycerid begrenzt und für eine gegebene Umsetzungstemperatur als konstant vorgegeben ist. Gleichwohl hat sich gezeigt, daß durch eine Erhöhung der Menge des Monoalkohols eine schnellere und vollständigere Veresterung der freien Fettsäuren bewirkt wird. Aus Kostengründen empfiehlt es sich allerdings in der Vorveresterung die Menge des Monoalkohols - wie angegeben - nach obenhin zu begrenzen, da die Wiederaufarbeitung des überschüssigen Alkohols einen nicht unbeträchtlichen Kostenfaktor darstellt.

25

Die Vorveresterung kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Vorveresterung können die Einsatzstoffe - beispielsweise also Methanol, Glycerin und Ölphase - im Gleichstrom, aber auch im Gegenstrom, geführt werden.

30

...



Wird im Gegenstrom gearbeitet, so wird zweckmäßigerweise die Mischung von Monoalkohol und flüssigem Schleppmittel der Ölphase entgegengeführt.

- 5 Die nachfolgende Phasentrennung des Reaktionsproduktes aus der Vorveresterung ist aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen den beiden Phasen einfach durchzuführen. Im Normalfall kann hierfür ein einfacher Absetzbehälter zur Verwendung kommen.
- 10 Die Abtrennung vom Reaktionswasser und gewünschtenfalls Alkoholüberschuß aus der Schleppmittelpphase durch Destillation erfolgt in an sich bekannter Weise. Schließlich wird dann auch die Umesterung des entsäuerten
- 15 vorveresterten Öls in Gegenwart eines alkalischen Katalysators nach an sich bekannter Weise vorgenommen, vergleiche hierzu den eingangs zitierten Stand der Technik.
- 20 Die nachfolgenden Beispiele schildern einzelne bestimmte Ausführungsformen des neuen Verfahrens.
- ...

Beispiel 1

In einem 400 l Rührbehälter wurden 200 l (174kg) Kokosöl der Säurezahl 12 mit 50 l Methanol, 20 l Glycerin und 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure unter Rühren 30 Minuten lang zum Rückflußkochen erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch längere Zeit bei 50 - 60°C belassen, wobei eine saubere Trennung in eine Öl- und eine Glycerinphase eintrat.

Die abgetrennte Ölphase (195 kg) enthielt 10,2 Gewichtsprozent Methanol und besaß eine Säurezahl von 0,8. Aus dem Schwefelsäuregehalt der Ölphase (26 ppm) läßt sich - unter Berücksichtigung des Schwefelsäuregehaltes des eingesetzten Kokosöls (12 ppm) - errechnen, daß mehr als 99 % Gewichtsprozent der eingesetzten p-Toluolsulfonsäure in der Glycerinphase verblieben sind.

Die abgetrennte Glycerinphase (45 kg) enthielt neben 45 Gewichtsprozent Methanol 1,3 Gewichtsprozent Wasser (0,58 kg). Letzteres entspricht 92 Gewichtsprozent des in der Reduzierung der Säurezahl von 12 auf 0,8 durch Veresterung gebildeten Reaktionswassers. Die Glycerinphase wurde destillativ von Methanol und Wasser befreit. Hierbei fielen 20 kg eines 2,8 Gewichtsprozent Wasser enthaltenden Methanols als Destillat an. Der Destillationsrückstand der Glycerinphase (25 kg) besaß eine Säurezahl von 20,6. Dies entspricht 99 Gewichtsprozent der eingesetzten p-Toluolsulfonsäure.

Die Umesterung der Ölphase zu den entsprechenden Methylestern erfolgte unter Zusatz von 0,35 kg Natriummethylat (als 30 %ige Lösung im Methanol) und von 20 l Methanol bei 60 - 65°C. Es bildete sich ein

...

zweiphasiges Reaktionsgemisch (Methylesterphase und Glycerinphase). Die obere Phase (Methylesterphase) wurde anschließend mit Wasser gewaschen. In dem so von Methanol- und Glycerinresten befreiten Rohmethylester wurde der Umsetzungsgrad über den Gehalt an gebundenem Glycerin bestimmt. Der Umsetzungsgrad des Rohmethyl-esters lag bei 97 %.

### Beispiel 2

Der Destillationsrückstand der Glycerinphase, der im Beispiel 1 bei der Vorveresterung erhalten worden war, wurde zusammen mit 200 l Kokosöl (Säurezahl = 12) und 40 l Methanol unter Rühren und Rückfluß - ohne Zugabe von frischem Glycerin und frischem Katalysator - umgesetzt. Die so gewonnene Ölphase hatte eine Säurezahl von 0,7 und einen Schwefelsäuregehalt von 28 ppm.

Die Glycerinphase wurde wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Der Rückstand der Glycerinphase (Säurezahl = 20,2) wurde in 9 folgenden Ansätzen immer wieder eingesetzt ohne weitere Zugabe von Glycerin oder Katalysator. Die Aktivität der zurückgeführten p-Toluolsulfonsäure in der Vorveresterung war unverändert gut. Die p-Toluolsulfonsäure wurde praktisch quantitativ mit der Glycerinphase zurückgewonnen.

### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden im Verlauf von 30 Minuten 200 l Kokosöl der Säurezahl 14 mit 50 l Methanol und 20 l Glycerin in Gegenwart von 0,8 kg Methansulfonsäure umgesetzt.

Die bei dieser Vorveresterung erhaltene Ölphase besaß eine Säurezahl von 0,5. Die eingesetzte Methansulfonsäure befand sich, wie die Säureanalyse zeigte, zu mehr als 99 Gewichtsprozent in der erhaltenen Glycerinphase.

5     Beispiel 4

- 10     a) Der Einsatz von  $C_{10}$ - $C_{12}$ -Alkylbenzolsulfonsäuren anstelle von p-Toluolsulfonsäure (siehe Beispiel 1) erbrachte hinsichtlich der Säurezahl der erhaltenen Ölphase, der Wiedergewinnung des Katalysators, der Abtrennung des Reaktionswassers und des Umsetzungsgrades praktisch die gleichen Ergebnisse wie die mit p-Toluolsulfonsäure durchgeführten Versuche.
- 15     b) Durchaus vergleichbare Ergebnisse wurden auch erzielt, wenn als Ausgangsmaterial Rindertalg eingesetzt und im übrigen wie in Beispiel 1 gearbeitet wurde.

Beispiel 5

- 20     Palmöl der Säurezahl 14,5 wurde analog Beispiel 1 vorverestert, wobei auf 200 l Öl 40 l Methanol, 20 l Glycerin und 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure eingesetzt wurden. Die hierbei erhaltene Ölphase (Säurezahl 0,7) wurde nach Abtrennung der Glycerinphase unter Zusatz von 0,35kg Natriummethylat und 15,8 kg Methanol bei 65°C umgeestert. Der analog Beispiel 1 aufgearbeitete Rohmethyl-
- 25     ester enthielt 0,4 Gewichtsprozent an gebundenem Glycerin. Der Umsetzungsgrad des eingesetzten Triglycerids lag bei 96 %.

Beispiel 6

- Kokosöl der Säurezahl 14 wurde analog dem Beispiel 1 vorverestert, wobei auf 200 l Öl 50 l Methanol, 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure und anstelle von Glycerin 25 l Ethylenglykol eingesetzt wurden. Hierbei wie bei der anschließenden Umesterung unter Zusatz von Natriummethylat als Katalysator wurden praktisch gleich gute Umsetzungsgrade wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 7

- Kokosöl der Säurezahl 14 wurde mit Ethanol analog Beispiel 1 vorverestert, wobei auf 200 l Öl 40 l Ethanol, 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure und anstelle von Glycerin 20 l Polyethylenglykol der mittleren Molmasse 600 eingesetzt wurden. Das Gemisch wurde ca. 30 Min. unter Rühren auf 80°C erhitzt. Die Säurezahl des nach Abtrennung der Glycerinphase erhaltenen Kokosöls lag bei 0,9. Das Kokosöl wurde anschließend mit Ethanol unter Zusatz von 0,2 Gewichtsprozent KOH, bezogen auf die Öleinsatzmenge, zu Kokosfettsäureethylester bei einer Temperatur von 80°C umgeestert. Der Gehalt des rohen Ethylesters an gebundenem Glycerin lag bei 0,7 Gewichtsprozent.

Beispiel 8

- Die Umwandlung von Kokosöl in Kokosfettsäurebutylester wurde in der Weise durchgeführt, daß zunächst 20 l Kokosöl mit 4 l Butanol und 2 l Glycerin in Gegenwart von 0,2 kg p-Toluolsulfonsäure unter Rühren bei 120°C umgesetzt wurde. Nach Abkühlen auf 80 - 90°C wurde die Glycerinphase abgetrennt. Die Ölphase besaß

3319590

3319590

Patentanmeldung

D 6757

- 20 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 17 -

eine Säurezahl von 0,8 und wurde anschließend mit Butanol in Gegenwart von Kaliumhydroxid als Katalysator zu dem entsprechenden Kokosfettsäureester mit einem etwa 95 %igen Umsetzungsgrad umgeestert.

5      Beispiel 9

Kokosöl der Säurezahl 16 wurde mit Methanol in der Weise vorverestert, daß 20 l Kokosöl, 4 l Methanol und 1,8 kg Polyethylenglykol der mittleren Molmasse 3000 in Gegenwart von 160 g p-Toluolsulfonsäure in  
10      einem geschlossenen Röhrbehälter bei 100°C und leichtem Überdruck (ca. 2 bar) umgesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten lag die Säurezahl des Kokosöls bei 0,5. Nach Abkühlen auf 60°C wurde die Polyethylenglykolphase abgelassen. Das entsäuerte Kokosöl  
15      wurde in Gegenwart von 0,2 Gewichtsprozent Natriummethylat mit Methanol bei 65°C mit einem 97 %igen Umsetzungsgrad umgeestert.

Beispiel 10

Die Umwandlung von Kokosöl (Säurezahl = 16) zu Kokosfettsäuremethylester wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch in der Vorveresterungsstufe Butylglykol anstelle von Glycerin eingesetzt wurde. Die hierbei und bei der nachfolgenden Umesterung erzielten Ergebnisse waren den in Beispiel 1 erhaltenen praktisch  
25      gleich.

Beispiel 11

a) Anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Glycerins wurde Propylenglykol mit ebenfalls guten Ergebnissen eingesetzt.

...

- 5      b) Anstelle der in Beispiel 1 eingesetzten p-Toluolsulfonsäure wurde 98 gewichtsprozentige Schwefelsäure in einer Menge von 0,25 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Kokosöl, als Katalysator bei der Vorveresterung eingesetzt, wobei gleich gute Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten wurden.
- 10      c) Als saurer Katalysator für die Vorveresterung wurde anstelle von p-Toluolsulfonsäure (Beispiel 1) 12-Phosphormolybdänsäure in einer Menge von 1 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Kokosöl, eingesetzt, wobei ebenfalls eine ausreichend gute Vorveresterung der in dem Kokosöl (Säurezahl = 16) enthaltenen freien Fettsäuren durchgeführt werden konnte.